

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-178223

(P2000-178223A)

(43)公開日 平成12年6月27日(2000.6.27)

(51)Int.Cl<sup>7</sup>識別記号  
C 0 7 C 49/587  
A 6 1 K 7/46  
C 1 1 B 9/00

F I

C 0 7 C 49/587  
A 6 1 K 7/46  
C 1 1 B 9/00

テマコード(参考)

Z

3 5 5 E

M

(21)出願番号

特願平11-248884

(22)出願日

平成11年9月2日(1999.9.2)

(31)優先権主張番号 1 9 9 8 1 8 0 4 / 9 8

(32)優先日 平成10年9月3日(1998.9.3)

(33)優先権主張国 スイス(C H)

(71)出願人 599021790

ジボーダン ルール (アンテルナシヨナル) ソシエテ アノニム

スイス国 ベルニエ - ジュネーブ、シユマン ド ラ パルフェムリ 5

(72)発明者 ダニエル ヘルムリンガー

スイス国、ドュベンドルフ、キルヒバッハ シュトラーセ 17

(72)発明者 ゲオルク フラター

スイス国、ウィンターツール、ツルムシュトラー 61

(74)代理人 100066892

弁理士 浅村 謙 (外3名)

最終頁に続く

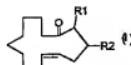
(54)【発明の名称】メチルシクロテトラデカー-5-エン-1-オン類

(57)【要約】

【課題】メチルシクロテトラデカー-5-エン-1-オントンを提供すること。

【解決手段】式I

【化1】

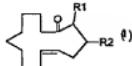


(式中、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は水素又はメチルである、但し、R<sup>1</sup>がメチルであるときに、R<sup>2</sup>は水素であり、R<sup>1</sup>が水素であるときに、R<sup>2</sup>はメチルである)で示され、Z-形及び/又はE-形であることが可能な化合物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式I：

【化1】



(式中、 $R^1$ と $R^2$ は水素又はメチルである、但し、 $R^1$ がメチルであるときに、 $R^2$ は水素であり、 $R^1$ が水素であるときに、 $R^2$ はメチルである)で示され、Z-形及び/又はE-形であることが可能な化合物。

【請求項2】 E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項3】 Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項4】 R-E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項5】 S-E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項6】 R-Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項7】 S-Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項8】 E-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項9】 Z-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載の少なくとも1種類の化合物を含む芳香組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン類と、少なくとも1種類のメチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンを含む芳香(scent)組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】G. Chloff, 化学研究の進歩[Fortschritte der chemischen Forschung], 第12巻/第2, 201頁は、13個より多いが19個より少ない炭素原子を有する大環状カルボニル化合物がムスク香を得るために必要なことを述べているが、あらゆる商業的ムスク芳香は炭素数1.5、1.6又は1.7の環サイズを有する。1.4員環ケトンの嗅覚的性質(olfactory properties)については殆ど知られておらず、單離された場合に僅かに知られているに過ぎない。

【0003】US-A-4, 183, 965は、食品の苦い味を軽減するための2-及び3-シクロテトラデセン-1-オンの混合物の使用を述べている。これらの化合物は香料にも用いられることができ、甘い、ムスク

様、エキサルトーン(exaltone)様のワックス(waxy)で、ルーティ(rooty)な香りを有する。

【0004】JP-A-55-66534は、1-ビニル-3-cis-シクロデセン-1-オールをアルカリ金属又はアルカリ金属水素化物と共に加熱することによるムスク様性質を有する5-cis-シクロテトラデセン-1-オンの合成を述べている。E. Yoshi及びS. Kimoto: Chem. Pharm. Bull.

10 1, 17, 629, 1969と、その後の、M. Karppf及びA. S. Dreiding: Helvetica Chimica Acta, 第58巻(8), 第2409頁, 1975年は、cis-及びtrans-3-メチルシクロテトラデカ-2-エン-1-オン類と、3-メチルシクロテトラデカ-3-エン-1-オン類との混合物の合成を述べている。これらの化合物の嗅覚的性質は記載されていない。

【0005】trans-又はcis-1-(1-プロペニル)-trans-シクロトリデセ-3-エン-1-オールをヘキサメチルホスホニアミド中の水素化カリウムによって処理することによる3-メチル-trans-シクロペンタデセ-5-エノンの製造は、R. W. Thies及びK. P. Daruwala: J. Org. Chem. 1987, 52, 3798によって述べられている。

【0006】US-A-5, 354, 735は、ムスク様性質を有する芳香成分としての3-メチルシクロペンタデセ-5-エン-1-オンのcis-異性体とtrans-異性体とを述べている。cis-異性体はtrans-異性体に比べて、より強く、よりエレガントであり、ムスク香がより強く、アニマル香がより弱い、trans-異性体はニトロムスク性がより強く、アンブレットシード香を有する。

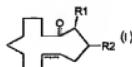
【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況の下、強いムスク様、即ち、ニトロムスク様、パウダリー、フルーティ香を有し、同時に、低い闇値と非常に良好な持久力を有する香料化合物が求められていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】意外にも、式I:

【化2】



(式中、 $R^1$ と $R^2$ は水素又はメチルである、但し、 $R^1$ がメチルであるときに、 $R^2$ は水素であり、 $R^1$ が水素であるときに、 $R^2$ はメチルである)で示され、Z-形及び/又はE-形であることが可能な化合物が、強いムスク様、即ち、ニトロムスク様、パウダリー、フルーティ

香を有し、同時に、低い闇値と非常に良好な持久力をと  
有することが、今回、発見された。

【0009】特に好ましい式Iの化合物は、E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンであり、これは意外にも対応するZ-化合物、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンよりも10倍以上強  
い香りを有する。E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンは0.1mgのガス-クロマトグラフ  
ィー閾値を有するが、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンは2.2ngのガス-クロマトグ  
ラフィー閾値を有する。

【0010】式Iの化合物は、既知ムスク香料と同様に、一般的に用いることができる。即ち、これらは、香  
料組成物にしばしば用いられる非常に多数の天然及び合  
成製品と調和する。特に、ベースノートでは、これらは  
例えばバチオリオイル、及びセダーウッドとサンダルウ  
ッド香料のような、アンバー様、ウッディアコードとの  
組み合わせで興味深い効果を達成する。フローラルボデ  
ィ(ミドル)ノートはエレガントとラジアンス(radiance)  
を式Iの化合物に与える。特に良好に調和  
する物質の種類の幾つかの例を下記に挙げる：

【0011】例えば、オークモス・アブソリュート、ゲ  
ランウムオイル、ジャスマイン・アブソリュート、バチヨ  
リオイル、ローズオイル、サンダルウッドオイル、ペチ  
ベロール、イランイランオイル等の天然製品。

【0012】例えば、シトロネロール、Ebanol  
(登録商標)、ゲラニオール、リナロール(linalool)、フェニルエチルアルコール、Sandal  
ore(登録商標)等のようなアルコール。

【0013】例えれば、Florozone(登録商  
標)、(3-(4-エチルフェニル)-2,2-ジメチ  
ルプロピオナール)、ヒドロキシシロネラール、Is  
o-E-Super(登録商標)、Isoraldei  
n(登録商標)、マルトール、メチルセドリルケトン、  
メチルヨーノン、パニリン等のような、アルデヒド及び  
ケトン。

【0014】例えれば、アムブロックス(ambro  
x)、ゲラニルメチルエーテル、ローズオキシド及びS  
pirambrene(登録商標)、(2',2',  
3,7,7-ペンタメチルースピロ[ビシクロ[4.  
1,0]ヘプタン-2-5'-[1,3]ジオキサン])等のよう  
な、エーテル及びアセタール。

【0015】例えれば、Berry flor(登録商  
標)、y-デカラクトン、y-ウンデカラクトン等のよ  
うな、エステル及びラクトン。

【0016】化合物Iは、上記リストが示すように、広  
範囲な既知香料及び香料混合物を用いて、組成物の製造  
に用いることができる。

【0017】式Iの化合物の有利な性質は第一に甘いオ  
リエンタル調香料に、第二にフレグランス傾向“フゼ”

ア”、“シブレ”及び“フローラル”における広範囲  
で、多様な使用を可能にする。

【0018】式I化合物は、低い闇値と良好な持久力を  
のために、高級な香料と、コスメティック製品用及び例え  
ば洗剤のような大量生産製品用の組成物との両方に用い  
ることができる。

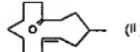
【0019】式Iの化合物は、例えば洗剤中の約0.1  
重量%からアルコール溶液中の約4.0重量%までに及ぶ  
ことができる広い濃度範囲内で用いることができる。好  
ましい濃度は3~20重量%である。経験あるパフュ  
マーは上記範囲よりも低い又は高い濃度を用いて新規  
な効果を得ることもできるので、この上限外の濃度も可  
能である。1種類以上の式Iの化合物を含む組成物は、  
例えばオードコレон、オードトワレ、エキス、ローション、  
クリーム、シャンプー、セッケン、軟膏、パウダ  
ー、デオドラント、洗剤及び他の家庭用品等のよう、  
あらゆる種類の香料入り消費製品に用いることができる。

【0020】組成物の製造では、式Iの化合物を他の香  
料又は香料混合物と共に、例えばW. A. Pouche  
r, Perfumes, Cosmetics, Soap  
and Perfumery, 第2巻、第7版、Chapman and Hal  
l, ロンドン、1974によって述べられているよう  
に、既知方法で用いることができる。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】式I化合物は種々な方法で製造す  
ることができる。R<sup>1</sup>がHであり、R<sup>2</sup>がCH<sub>3</sub>である式  
Iの化合物は、式IIの化合物：

#### 【化3】



即ち、cis-及びtrans-4-メチルシクロテトラデカ-6-エン-1-オンとの混合物として第1の方法  
によって製造される。このために、(4-カルボキシ  
-3-メチルチル)トリフェニルホスホニウムプロミ  
ドに、例えば、テトラヒドロフラン中のカリウムt-ブ  
トキシドによって処理し、次に9-オキソノナン酸メチ  
ルエステルを添加することによる、Wittig反応を  
受けさせる。得られた生成物、ジメチル-3-メチルテ  
トラデカ-5-エンジオエートをアシロイン縮合にさら  
し、次に、無水酢酸/ビリジンによって処理する。主  
としてZ-4-メチル-2-オキソシクロテトラデカ-6  
-エニルアセテートとZ-3-メチル-1-4-オキソシ  
クロテトラデカ-5-エニルアセテートとの得られた混  
合物をアンモニア中のカルシウムによって低温(-30  
℃→-70℃)において処理した、過剰なカルシウムは  
プロモベンゼンを用いて破壊する。

【0022】この方法は下記：E-3-メチルシクロ  
テトラデカ-5-エノン 11%と、Z-3-メチル-

シクロテトラデカ-5-エノン 35%と、Z-4-メチルシクロテトラデカ-5-エノン 49%との混合物を生じる。

香り：強いムスク様（ニトロムスク）、パウダリー。

【0023】好ましくはトランス形の化合物I ( $R^1 = H, R^2 = CH_3$ ) の第2の製造方法は、シクロドデカノンから1工程で得ることができる（JP 4 910 933 9、EP-A-0 512 33）、2-クロロシクロドデカノン又は2-ブロモシクロドデカノンから出発する。

2-クロロシクロドデカノンの還流温度におけるN-メチルピリドリン中の炭酸リチウムによる処理は、5%のZ-シクロドデカ-2-エン-1-オント、6%のE-シクロドデカ-2-エン-1-オント、13%のシクロドデカノント、57%のE-シクロドデカ-3-エン-1-オント、16%のZ-シクロドデカ-3-エン-1-オントの混合物を生じる。

【0024】上記混合物をテトラヒドロフラン中の1-ブロモ-1-ブロペニルマグネシウムプロミドによって処理する。これは主としてシス/トランス-1-(1-ブロペニル)シクロドデカ-3-エン-1-オールの混合物を生じる。N-メチルピリドリン中の水素化ナトリウムによる処理後に、この化合物はE-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オント、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オント（E:Z=3:1）と、2種類のジアステレオマーの3-メチル-4-ビニルシクロドカノン類との混合物を生じる。

【0025】この混合物は、非常に強いムスク様（ニトロムスク）、パウダリーで、新鮮な洗濯物（太陽光中で乾燥）のように、リニア（linear）である香りを有する。2種類のジアステレオマーの3-メチル-4-ビニルシクロドカノン類の弱い、ウッディな香りは、本発明による2種類のムスク化合物 E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オント、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オントによって完全に隠される。

【0026】E-及びZ-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オントの同様な混合物は、シス/トランス-ブロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オールのシリルエーテルの熱分解によって得ることができる。

【0027】式I化合物 ( $R^1 = CH_3, R^2 = H$ ) を次のように製造することができる：主としてE-シクロドデカ-3-エン-1-オント（74%）とZ-シクロドデカ-3-エン-1-オント（19%）との混合物をテトラヒドロフラン中のイソブロペニルマグネシウムプロミドによって処理して、主としてE-1-イソブロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オールを得る。精製したE

-1-イソブロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オールをN,N-ジメチルアセトアミド中の水素化カリウムによって18-クラウン-6の存在下で処理して、ジアステレオマーの2-メチル-4-ビニルシクロドデカノントとE-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オントとの混合物を得る。

【0028】E-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オントの香り：ムスク（ニトロムスク）、パウダリー、スイート。

【0029】本発明を下記実施例に関連して、但し本発明を限定しないで、さらに説明する。

#### 【0030】

##### 【実施例】実施例1

143 g (0.313 mol) の(4-カルボキシ-3-メチルブチル)-トリフェニルホスホニウムプロミドを粉碎し、6.30 ml のテトラヒドロフラン中に導入した。得られた懸濁液を10分間攪拌してから、-20°Cに冷却して、3.15 ml のテトラヒドロフラン中の7.0 g (0.625 mol) のカリウム1-ブトキシドによって迅速にスラリー化した。温度が0°Cに上昇すると、反応混合物は橙色に変わった。次に、混合物を-5°C～0°Cにおいて4.5分間攪拌した。次に、混合物を-20°Cに冷却して、7.6 g (純度70%) (0.285 mol) の9-オキソノナン酸メチルエステルを加えた。温度を-1°Cに上昇させた。混合物を室温にまで温度上昇させ（1時間半）、40°Cにおいてさらに1時間攪拌した。反応混合物を1.5リットルの氷冷水上に注入し、2.5 ml の30%NaOHを用いてpH 14に調節し、2x700 ml のエーテルによって抽出した。1.00 ml のオルト-リーン酸を用いて、水相のpHを2～3に調節し、この相を2x500 ml のエーテルによって抽出した。有機相を300 ml の水と300 ml の飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄し、Na<sup>+</sup>上で乾燥させ、蒸発によって濃縮した。粗生成物102.9 gを360 ml のメタノールによって希釈し、これに3.4 g のp-トルエンスルホン酸を加え、混合物を3時間半、還流させた。次に、過剰なNaHCO<sub>3</sub>（固体）を加え、混合物を蒸発濃縮した。粗生成物 (108.9 g) を1 kg のシリカゲル60 (Merck) (0.040 mm～0.063 mm) 上で、6リットルのヘキサン/エーテル (4:1) と2リットルのヘキサン/エーテル (3:1) を用いてクロマトグラフィーして、5.7.3 g のジメチル Z-3-メチルテトラデカ-5-エンジオアートを得た。

【0031】生成物の分光データ：

【表1】

IR ( 液体 ): 7  
 3004; 2928; 2855; 1740; 1458; 1436;  
 1364; 1251; 1198; 1168; 1011.

8

NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) 5.4 (2H) m; 3.66 (6 H) s.

MS: 298 (0.8); 266 (20); 248 (7); 235 (34);  
 224 (60); 206 (10); 192 (28); 175 (8);  
 164 (19); 150 (25); 136 (19); 123 (18);  
 109 (38); 95 (66); 87 (30); 81 (94); 75  
 (69); 68 (69); 59 (75); 55 (100); 41  
 (88); 29 (27).

## 【0032】実施例2

オイル浴付き乾燥装置に2リットルのキシレンを装入して、アルゴンを30分間通した。オイル浴を148℃に加熱した。100℃の内部温度から、17.2g (0.750mol) のナトリウムを数回に分けて加える。次に、150mlのキシレン中の5.6g (0.188mol) のジメチル-Z-3-メチルテトラデカ-5-エンジオエートの溶液を4時間の経過にわたって滴加した。

【0033】内部温度を134℃に上昇させた。次に、混合物をこの温度において30分間攪拌してから、室温に冷却し、120mlのEトOHと50mlの水とを滴加した。有機相を400mlの水と200mlの飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させ、蒸発によって濃縮した。この方法で、36.6g の粗生成物が得られた。この粗生成物を75mlのビリ\*

IR ( 液体 ): 3006; 2928; 2857; 1746; 1727; 1461;  
 1373; 1236; 1087; 1026.

NMR: ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) 5.45 (2H) m; 5.1 (2H)  
 m; 2.15 (3H) s.

MS: 280 (1); 238 (9); 220 (9); 202 (3);  
 191 (1); 177 (4); 163 (4); 149 (5);  
 135 (7); 121 (12); 111 (16); 95 (20);  
 81 (28); 67 (18); 55 (28); 43 (100);  
 29 (8).

## 【0036】実施例3

35.8g (0.893mol) のカルシウムに、1.4リットルのアンモニアを-50℃において20分間の経過にわたって加え、混合物を-60℃において20分間攪拌した。330mlのテトラヒドロフラン中の主としてZ-4-メチル-2-オキソシクロテトラデカ-6-エニルアセテートとZ-3-メチル-1-4-オキソシクロテトラデカ-5-エニルアセテートとの混合物3.0g を-50℃において2時間の経過にわたって加え、混合物を-70℃において15分間攪拌した。次に、160mlのプロモベンゼンを30分間の経過にわたって滴加した。この混合物を室温に温度上昇させ、アンモニアを蒸発によって除去した。次に、生成物を水上に注入し

\* ジン中に溶解して、1.5.4gの無水酢酸を加え、混合物を80℃において4時間攪拌した。生成物を400mlの氷冷水に注入し、濃塩酸を用いて、pH2に調節し、2x200mlのエーテルによって抽出した。有機相を水と飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、蒸発濃縮した。

【0034】この方法は41.5gの粗生成物を生じた。この粗生成物を1kgのシリカゲル60 (Merck) (0.40mm~0.63mm) 上でクロマトグラフィーして、主としてZ-4-メチル-2-オキソシクロテトラデカ-6-エニルアセテートと、Z-3-メチル-1-4-オキソシクロテトラデカ-5-エニルアセテートとの混合物30.9gを得た。

## 【0035】混合物の分光データ:

【表2】  
 IR ( 液体 ): 3006; 2928; 2857; 1746; 1727; 1461;  
 1373; 1236; 1087; 1026.

て、オルト-アントラセンを用いてpH3に酸性化して、エーテルによって抽出し、有機相を水と飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させ、蒸発によって濃縮した。粗生成物 (39.8g) を800gのシリカゲル60 (Merck) (0.40mm~0.63mm) 上でクロマトグラフィーした。この方法は、E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エノン11%と、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エノン3.5%と、Z-4-メチルシクロテトラデカ-6-エノン4.9%との混合物13.7gを得た。

【0037】混合物の香り：ムスク（二トロムスク）、パウダリー。E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エノンの香り：ムスク、パウダリー、アニマル、アンバ

一ゲリス様。個々の化合物は10%硝酸銀を用いるシリカゲル(0.40mm~0.63mm)上の追加的なクロマトグラフィーにより純粋な形態で得ることができた。

\*  
IR: ( 液体 ): 3008; 2929; 2859; 1710; 1460; 1408;  
1369; 1047; 718.

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) 5.46 (2H) m; 1.0 (3H) d;  
J = 7.5 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 211.2 (s); 131.6 (d); 126.7 (d);  
49.6 (t); 40.2; (t) 32.8 (t); 30.6 (d);  
27.3 (t); 26.1 (t); 25.6 (t); 25.0 (t);  
24.7 (t); 21.1 (t); 20.1 (q).  
MS: 222 (25); 207 (5); 193 (4); 179 (11);  
164 (17); 147 (8); 135 (17); 121 (19);  
109 (33); 95 (58); 81 (100); 68 (94);  
55 (89); 41 (94); 29 (25).

【0039】分光データ: Z-4-メチルシクロテトラ

\* 【表4】

デカ-6-エン-1-オノ:

\*  
IR: ( 液体 ): 3007; 2928; 2858; 1711; 1461; 1408;  
1375; 1287; 1124; 1046; 712.

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) 5.35 (1H) m; 5.48 (1H) m;  
0.96 (2H) d; J = 7.5 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 212.1 (s); 130.8 (d); 127.7 (d);  
40.2 (t); 39.7 (t); 33.4 (d); 33.4 (t);  
30.8 (t); 27.0 (t); 26.7 (t); 26.1 (t);  
25.5 (t); 25.2 (t); 23.2 (t); 19.6 (q).

MS: 222 (33); 204 (4); 193 (3); 179 (15);  
165 (14); 147 (10); 135 (12); 125 (21);  
111 (47); 98 (56); 81 (60); 67 (55);  
55 (100); 41 (70); 29 (23).

【0040】分光データ: E-3-メチルシクロテトラ

★ 【表5】

デカ-5-エン-1-オノ:

\*  
IR: ( 液体 ): 2928; 2856; 1708; 1458; 1441; 1365; 970

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 5.32 (2H) m; 2.86 (1H) dd,  
J = 17 Hz, J = 2 Hz; 2.33 (1H) m; 0.95  
(3H) d; J = 6.6 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 212.4 (s); 132.8 (d); 129.9 (d);  
46.2 (t); 42.9 (t); 31.1 (t); 29.0 (d);  
27.2 (t); 26.5 (t); 25.2 (t); 24.8 (t);  
24.5 (t); 23.3 (t); 21.1 (q).

MS: 222 (69); 207 (14); 193 (6); 179 (15);  
164 (34); 154 (1); 147 (12); 135 (30);  
123 (26); 109 (41); 95 (69); 81 (100);  
67 (76); 55 (63); 41 (57); 28 (16).

## 【0041】実施例4

100 g の炭酸リチウム（1. 35 mol, 粉碎）と260 g（1. 2 mol）の2-クロロシクロドデカノンとを1. 2リットルのN-メチルピロリドンに加える。混合物を攪拌しながら180°C～185°Cに加热して、CO<sub>2</sub>を除去した（時間：3時間）。粗混合物を冷却して、2. 5リットルの水に注入し、ヘキサンと共に3回振とうすることによって抽出し、有機相を水で3回洗浄し、乾燥させ、蒸発によって濃縮した。粗生成物（2.38 g）を高真空（0. 1 mm）下で蒸留した。初期留分 10 【表6】

(4. 6 g) 後に、8.9～9.5°C/0. 1 mmの沸点を\*

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 211.0 (s); 132.0 (d); 122.9 (d);  
43.4 (t); 37.7 (t); 26.6 (t); 26.3 (t);  
24.3 (t); 24.1 (t); 23.5 (t); 23.0 (t);  
22.6 (t).

MS: 180 (62); 162 (6); 151 (19); 137 (25); 123  
(25); 111 (52); 98 (100); 81 (68); 67 (82);  
54 (84); 41 (60); 27 (12).

## 【0043】分光データ：E-シクロドデセ-3-エン ※【表7】

-1-オノン：

※

H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 5.7 - 5.61 d, t, t (1H); J = 15.3 Hz; J = 1.2 Hz; J = 7.4 Hz; 5.34 - 5.43 d, t, t (1H); J = 15.2 Hz; J = 1.2 Hz; J = 7.6 Hz; 3.04 (2H) d; J = 7.6 Hz; 2.48 (2H) t; J = 6.8 Hz; 2.03 (2H) m.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 209.7 (s); 136.3 (d); 122.8 (d);  
48.3 (t); 39.6 (t); 32.2 (t); 26.3 (t);  
25.4 (t); 24.9 (t); 24.1 (t); 23.9 (t);  
22.1 (t).

MS: 180 (68); 162 (62); 151 (17); 137 (23); 123  
(23); 111 (51); 98 (100); 81 (63); 67 (80);  
54 (86); 41 (61); 27 (12).

## 【0044】実施例5

8. 26 g のマグネシウム（0. 34 mol）を若干のヨウ素の結晶によって活性化して、25 ml のテトラヒドロフランを加え、120 ml のテトラヒドロフランに溶解した41 g（0. 34 mol）の1-ブロモ-1-プロパン（シス/トランス混合物）を70°Cにおいて徐々に滴加した（滴加時間：1時間半）。混合物をこの温度において3時間攪拌した。次に、これを0°Cに冷却し、100 ml のテトラヒドロフラン中に溶解した、実施例4で製造された、主としてE-シクロドデセ-3-エン-1-オノン（6.2%）とZ-シクロヘキサ-3-エン-1-オノン（1.8%）とE-シクロドデカ-2-エン-1-オノン（7%）との混合物51. 2 g を30分間の

経過にわたって滴加した。次に、混合物を室温において1時間半攪拌し、水と水中で冷却した飽和塩化アンモニウム溶液を加え、100 ml のエーテルと37 g のリン酸とを加えた。相を分離させ、エーテルで2回抽出した。有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥させ、蒸発によって濃縮した。60. 7 g (9.6%) の粗生成物が得られ、これは主として1-シス/1-トランス-ブロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オールの混合物であった。形成された化合物を特徴付けるために、3. 6 g の粗生成物を110 g のシリカゲル60 (Merck) (0. 04 mm-0. 063 mm) (溶離：ヘキサン/エーテル、最初は9: 1、次に2: 1) 上でクロマトグラフィーした。

【0045】分光データ：(1E, 3E) -1-(1-    \*【表8】

プロペニル) シクロドデカ-3-エン-1-オール：\*

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 5.71 - 5.51 (3H) m; 5.51 - 5.4 (1H) m; ABX System: 2.33 (1H) dd, J= 7.6; J = 14 Hz, 2.25 (1H) dd J = 6 Hz, J = 14 Hz; 2.1 (2H) dd; J = 5.6; J = 5.6; 1.7 (3H) d, J = 5 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 138.1 (d); 134.7 (d); 125.3 (d); 122.8 (d); 74.7 (s); 43.0 (t); 37.1 (t); 33.3 (t); 28.6 (t); 27.0 (t); 26.0 (t); 25.5 (t); 24.3 (t); 19.0 (t); 17.8 (q).

MS: 222 (2); 207 (17); 204 (64); 189 (7); 179 (9); 175 (10); 161 (12); 147 (16); 133 (26); 119 (33); 105 (51); 97 (60); 91 (58); 84 (69); 79 (55); 69 (100); 55 (29); 41 (35); 29 (6).

【0046】分光データ：(1-Z, 3E) -1-(1-    \*【表9】

-プロペニル) シクロドデカ-3-エン-1-オール：\*

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 5.69 - 5.3 (4H) m, 2.4 (2H) d, J = 6.5 Hz, 2.11 (2H) dd J = 6 Hz, J = 6 Hz, 1.9 (3H) d J = 5.5 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 136.2 (d); 134.9 (d); 26.5 (d); 125.3 (d); 75.8 (s); 44.6 (t); 37.8 (t); 33.3 (t); 28.5 (t); 27.1 (t); 26.0 (t); 25.1 (t); 24.3 (t); 19.1 (t); 14.5 (q).

MS: 222 (1); 208 (14); 204 (27); 189 (3); 179 (7); 175 (6); 166 (5); 161 (6); 151 (9); 147 (8); 133 (12); 124 (12); 119 (16); 105 (25); 97 (44); 91 (28); 84 (51); 79 (29); 69 (100); 55 (20); 41 (25); 29 (4).

#### 【0047】実施例6

乾燥装置に150mLのN-メチルピロリドン中の実施例5で製造された、1.1. 1 gのプロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オール(粗生成物)を装入して、4.8 gの水素化ナトリウム(5.5%)を加える。水素が緩和な速度で発生し始め、温度は30°Cに上昇した。次に、混合物を85°Cにおいて5時間攪拌し、冷却して、20mLの水を滴加した。生成物を200mLの氷冷水上に注入して、10mLのリン酸によってpH5に調節して、エーテルで抽出した。有機相を水と飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥させ、蒸発によって濃縮した。生成物(13.6 g)をクロマトグラフィーした(380gのシリカゲル、0.04mm-0.063mm m; 溶離：ヘキサン/エーテル、1:9:1及び8:

1)。これによって、2.7 gの出発物質の他に、3.6 gの生成物が得られた。この生成物は主として、E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オント、Z-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オント(E: Z=3:1)と、エリトロ及びトレオ-3-メチル-4-ビニルシクロドデカノンとの混合物から成っていた。この混合物は、非常に強いムスク様(ニトロムスク)、パウダリー、新鮮な洗濯物(太陽光中で乾燥)のように、リニアである香りを有した。個々の化合物は10%NO<sub>2</sub> A gシリカゲル上で付加的なクロマトグラフィーによって精製することができた。

【0048】分光データ：3-メチル-4-ビニルシクロドデカノン(1.ジアステレオマー)：

【表10】

15

16

IR ( 液体 ) : 3074; 2932; 2866; 1707; 1637; 1467;  
1445; 1368; 1323; 1173; 1037; 994; 911.

H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ: 5.07 (1H) m; 5.08 (1H) m;  
5.0 (1H) m; 2.96 (1H) dd; J = 18 Hz;  
J = 11 Hz; 0.84 (3H) d; J = 7.5 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 211.6 (s); 141.3 (d); 114.8 (t);  
44.4 (t); 43.4 (t); 41.1 (d); 31.8 (d);  
26.0 (t); 24.4 (t); 23.5 (t); 23.0 (t);  
22.7 (t); 22.5 (t); 14.9 (q).

MS: 222 (1); 207 (2); 193 (5); 165 (4); 151  
(8); 37 (14); 123 (17); 109 (29); 95  
(42); 81 (60); 67 (90); 55 (98); 41  
(100); 29 (27).

## 【0049】分光データ：3-メチル-4-ビニルシク \*【表11】

ロドデカノン(2. ジアステロマー) :

\* H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 5.55 (1H) m; 5.08 (1H) m;  
5.05 (1H) m; 0.9 (3H) d; J = 7 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 211.7 (s); 138.6 (d); 116.4 (t);  
49.6 (t); 43.10 (d); 38.2 (t); 32.1 (d);  
30.7 (t); 26.0 (t); 23.87 (t); 23.85 (t);  
23.5 (t); 22.8 (t); 21.7 (t); 16.0 (q).

MS: 222 (15); 207 (22); 193 (28); 180 (6);  
179 (24); 175 (27); 165 (25); 151 (31);  
137 (54); 123 (58); 109 (70); 95 (76);  
81 (84); 67 (95); 55 (100); 41 (81); 29  
(15).

## 【0050】実施例7

7 g (0.3 mol) のマグネシウムを少量のテトラヒドロフラン (50 ml) の層で被覆し、2.8 ml のテトラヒドロフラン中の 3 g の 2-プロモプロベンを加える。混合物を短時間加温し、反応を開始させる。次に、1.60 ml のテトラヒドロフラン中に溶解した 2.7 g の 2-プロモプロベンを 90 分間の経過にわたって滴加した。この場合に、温度が 5.5 °C ~ 6.0 °C に留まるように冷却するために氷浴を用いた。次に、混合物を 20 分間還流させ、冷却し (20 °C) 、5.0 ml のテトラヒドロフラン中に溶解した、主として E-シクロドデカ-3-エン-1-オーン (7.4%) と Z-シクロドデカ-3-エン-1-オーン (1.9%) との混合物 4.0 g (0.222 mol) を 1 時間の経過にわたって滴加した。温度は 3

5 °C を超えてはならない。次に、混合物を室温において 2 分間攪拌した。反応生成物を水／水と塩化アンモニウムとの混合物上に注入し、メチル t-ブチルエーテルで抽出し、水と飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、蒸発によって濃縮した。粗生成物 (4.8 g) をクロマトグラフィーした (ヘキサン、メチル t-ブチルエーテル 9 : 1)。この方法によつて、3.7 g の E-1-イソプロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オールが得られた。再結晶は 9.5% 純度の生成物 (3.3 g) を生じた：

【0051】分光データ：E-1-イソプロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オール：

【表12】

17

18

IR (KBr): 3285; 2988; 2932; 2861; 1641; 1448; 1396;  
1368; 1212; 1024; 1003; 981; 898; 700.

H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz); 5.43-5.73 (2H) m; 4.8-5  
(2H) m; 1.8 (3H) m.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 150.22 (s); 134.67 (d); 125.71 (d);  
110.30 (t); 76.66 (s); 41.27 (t); 34.64 (t);  
33.24 (t); 28.42 (t); 26.98 (t); 26.00 (t);  
24.93 (t); 24.42 (t); 19.22 (t); 18.81 (q).

## 【0052】実施例8

200mLのN,Nジメチルアセトアミドと、34gの1,8-クラウン-6(Fukuka)とを25g(0.125mol)の水素化カリウム(オイル中20%)に加えた。次に、18g(0.085mol)のE-1-イソブロペニルシクロドデカ-3-エン-1-オール(純度95%)を加えて、急速に120℃に加热すると、橙赤色溶液が形成され、これを120℃に1分間維持して、次いで室温にまで冷却させた。反応混合物を20gの水、冰及びクエン酸上に注入して、ヘキサンで抽出した。有機相を中性になるまで水と飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、蒸発により

\*つ濃縮した。粗生成物(20g)をヘキサンとメチルターピチルエーテルでクロマトグラフィーした。これはジアステレオマー シクロドデカノン混合物4.2gと、ジアステレオマー 2-メチル-4-ビニルシクロデカノン混合物とE-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンとの混合物6.2gと、3gの純粋なE-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オンを生じた。

【0053】分光データ: ジアステレオマー 2-メチル-4-ビニルシクロドデカノン混合物:

【表13】

IR (液体): 3075; 2931; 2864; 1705; 1639; 1465; 1444;  
1360; 912.

H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) 5.25-5.65 (1H)m; 5.1-4.9  
(2H)m; 1.11 (3H) d; J = 6.5 Hz.

MS: 222 (14); 207 (7); 193 (24); 180 (8); 179  
(17); 175 (19); 175 (22); 150 (75); 137  
(27); 123 (53); 109 (77); 95 (83); 81  
(100); 67 (90); 55 (99); 41 (80); 29  
(15).

【0054】分光データ: E-2-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン: 【表14】

[9]  
IR ( 液体 ): 2929; 2854; 1704; 1458; 1374; 972.

H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz); 5.35 (2H)m; 1.05 (3H)d; J = 6.5 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>) 215.75(s); 132.05(d); 130.34(d); 41.08 (t); 40.58 (d); 31.41 (t); 30.81 (t); 29.38 (t); 26.88 (t); 26.33 (t); 25.93 (t); 24.63 (t); 24.61 (t); 22.92 (t); 15.14 (q).

MS: 222 (100); 207 (4); 193 (41); 175 (17); 165 (31); 150 (46); 140 (34); 135 (24); 121 (40); 109 (61); 95 (77); 81 (85); 67 (94); 55 (89); 41 (77); 99 (15).

## 【0055】

## 布帛柔軟剤アコード

	重量割合
E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン (実施例3)	30
フェニルエチルアセタート	30
ベンジルアルコール (特級)	100
ヘキシリシンナムアルデヒド	150
シトロネロール (特級)	50
クマリン	20
Dynascone 10	1
フローラルオゾン	4
Isoraldein 70	100
Lilia 1	250
リナロオール (合成)	100
メチルアセトフェノン	5
メチルセドリルケトン	50
Radjanol	10
アミルサリチレート	50
テルビネオール	50
	1000

【0056】実施例3におけるように製造された化合物 \* として、新鮮さと清潔さも乾燥した洗濯物に保有されが、布帛柔軟剤用のこのフローラル、ウッディアコード た。

にボリュームと清潔さを与えた。良好な実在性の結果\* 【0057】

## ファインフレグランス・アコード

	重量割合
E-3-メチルシクロテトラデカ-5-エン-1-オン (実施例3)	50
ベンジルアセタート	15
エチルアセトアセテート	25
エチルフェニルアルコール	60
ヘキシリシンナムアルデヒド	70
アンブレットリド	10
Ambrofix	2
エチレンブラシレート	100

21	22
シトロネロール（特級）	50
シクロガルボネット	4
シクロヘキサー	20
エチルリナロオール	80
オキシオクタリンホルマート	15
ガーデノール	2
G i v e s c o n	15
H e d i o n	300
インドール 10% P E	2
I s o r a l d e i n 95	35
c i s - ジャスモン	3
L i l i a l	80
M e t h y l _ p a m p l e m o u s s e	20
黒コショウ（エッセンス）	10
トリシクラール	2
トロビオナール	30
	1000

【0058】実施例3におけるように製造された化合物は、アルコール性香料リッチネス (alcoholic perfumes richness) 用のこのプロ\*20 リー効果を与えた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ウルス ミュラー  
スイス国, ドュベンドルフ, シュトレルガ  
ッセ 16

\*一ラル、透明なアコードに、このアコードのフローラル、フルーティ部分と調和して結合するムスク様パウダリー効果を与えた。